



TITLE:

1.一次元有機交互積層型電荷移動
錯体DBTTF-TCNQの圧力誘起相転
移の可能性について(大阪大学大学
院基礎工学研究科物理系専攻,修士
論文題目・アブストラクト(1990年
度))

AUTHOR(S):

秋元, 良一

CITATION:

秋元, 良一. 1.一次元有機交互積層型電荷移動錯体DBTTF-TCNQの圧力誘起相転移の可能性について(大阪大学大学院基礎工学研究科物理系専攻,修士論文題目・アブストラクト(1990年度)). 物性研究 1991, 57(1): 129-130

ISSUE DATE:

1991-10-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/94734>

RIGHT:

- | | | |
|-----|--|-------|
| 18. | Laves 相化合物 RMn_2 ($\text{R}=\text{Tb}, \text{Gd}$) における圧力誘起強磁性 | 田中 立 |
| 19. | FeRh 合金における反強磁性－強磁性相転移の電子顕微鏡による研究 | 谷山 明 |
| 20. | VALENCE FLUCTUATION IN YbTCu_4 ($\text{T}=\text{In}, \text{Ag}, \text{Au}$ and Pd) 価数揺動系 YbTCu_4 ($\text{T}=\text{In}, \text{Ag}, \text{Au}, \text{Pd}$) の磁性 | 中島 和則 |
| 21. | cBN のバンドギャップの圧力依存性 | 中谷 政明 |
| 22. | ダイヤモンドの NV センターのホールバーニング効果と ESR | 錦織 均 |
| 23. | 層間化合物 Ag_xTiS_2 の電子帯構造 | 能米 雅信 |
| 24. | MBE による GaAs 段差基板上の InGaAs の結晶成長 | 久田 正浩 |
| 25. | 擬一次元基底－重項磁性体の磁気励起 | 牧野 潤一 |
| 26. | 超高圧縮分子固体水素の構造 | 松原 聡 |
| 27. | perovskite 型酸化物 CaFeO_3 の合成とその構造 | 森本正太郎 |
| 28. | MBE による GaAs 段差基板上の InGaAs/AlAs 歪量子井戸構造 | 山川 智 |
| 29. | $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ の余剰酸素導入による超伝導の研究 | 山田 勝 |
| 30. | 高圧, パルス強磁場下におけるルビーの Zeeman 分裂 | 山本 兼司 |
| 31. | Y 系酸化物高温超伝導体の NMR | 吉富 崇 |
| 32. | ワイドギャップ半導体 CdGa_2Se_4 の結晶成長と伝導特性 | 上村 明 |

1. 一次元有機交互積層型電荷移動錯体 DBTTF-TCNQ の 圧力誘起相転移の可能性について

秋 元 良 一

二種類の分子が交互に積層し準一次元構造をもつ有機錯体では圧力や温度などの外場によって構成分子が中性からイオン性へ相転移を起こすものが存在することが知られている。

本研究では DBTTF 分子（電子を放出して陽イオン化しやすいドナー分子）と TCNQ 分子（電子を受け取って陰イオン化しやすいアクセプター分子）から構成されている表題の錯体について中性－イオン性転移が圧力によって誘起されるかどうかを光学的に調べた。

DBTTF-TCNQ は常温、常圧では中性相にあるがドナー分子とアクセプター分子の間のトランスファー積分が無視できないのでイオン性が少し混じってエネルギーが安定化している。電荷移動量 Z は完全に一個の電子がドナーからアクセプターへ移動したときを $Z=1$ とすると、この錯体ではおよそ $Z=0.2$ と見積られる。ラマン散乱スペクトル、赤外吸収スペクトル、可視吸収スペクトルの圧力変化で明らかになった点を上げる。

(1) ラマン散乱でこの錯体の構成分子である TCNQ のある全対称モードの圧力変化を調べた。この振動モードは電子を一個受け取ることによって大きく低エネルギーシフトすることが知られている。錯体を形成したときこのモードは圧力を加えると急激に低エネルギーすることから、電荷移動量は増える傾向にあることがわかった。

(2) 分子内の全対称モードは赤外不活性であるがドナー分子とアクセプター分子が対をつくって二量体化すると赤外活性化することが知られている。二量体化の度合は吸収強度より知られる。この錯体において DBTTF 分子の全対称モードの弱い吸収がすでに一気圧で見られる。圧力をかけていくとこの吸収は徐々に増えていくことがわかった。

(3) 可視吸収スペクトルはこの錯体の分子内電子遷移から電荷移動に関する情報を与える。常温常圧でこの錯体の吸収スペクトルは中性分子の重ねあわせとほぼ同じであるからこの錯体は中性相にあることがわかる。圧力の増加とともに $Z = 1$ の DBTTF によると思われる吸収がわずかに誘起されてきた。

以上の結果より構造相転移前の圧力範囲に限ると、圧力の増加と共に電荷移動量はわずかに増加して中性相の中で価数転移が生じる。普通、二量体化は中性イオン性転移と同時に起きるがこれはイオン性相では一次元鎖上の各分子が一個の不对スピンをもっているのでスピンパイエルズ転移を起こすのと同じ状況ができるからである。DBTTF-TCNQ において二量体化が圧力に対して連続的に起こるのは電荷移動量が中性相でわずかしき変化しないことと関係しているように思われる。

2. 超高压下のメスバウアー効果

阿 部 智 之

反強磁性物質である CaFeO_3 の室温 ^{57}Fe メスバウアー効果測定を行うと、鉄は常磁性で 4 価のアイソマーシフト値を示す。4K でメスバウアー効果測定を行なうと 2 種類の磁気分裂成分が現われ、 $\text{Fe}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{5+}$ に解離したことを示す。反強磁性物質である SrFeO_3 に対してメスバウアー効果測定を行うと、4K まで鉄は 4 価であり、1 種類の磁気分裂を示す成分のみが観測される。また、 SrFeO_3 、 CaFeO_3 はペロブスカイト構造で Fe-O-Fe が 180° の結合をしているが、お互いを混晶にすると 4K で $\text{Fe}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{5+}$ に解離することも知られている¹⁾。 CaFeO_3 は SrFeO_3 より単位胞当たりの分子容積が小さく、Ca を SrFeO_3 の Sr を Ca で置換すると格子が縮み、その事から $\text{Fe}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{5+}$ の解離が起こりやすくなっていると解釈することができる。高压実験を行い、原子間距離を縮めることができれば分子容積の大きな SrFeO_3